

22 JUN. 1963

P. 24.240



Akte 190 Z 9270 4c/80

Rehecha I

285723

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HANS J. ZIMMER VERFAHRENSTECHNIK, entidad alemana establecida en Borsigallee 1-7, Frankfurt / Main, Alemania, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE SUSTANCIAS TENSIOACTIVAS"

-----

Como sustancias tensioactivas, especialmente para fines de lavado, se utilizan también en creciente medida además de los jabones conocidos desde hace mucho tiempo, es decir las sales alcalinas de ácidos grasos naturales o sintéticos, los agentes de lavado sintéticos, por ejemplo a base de benceno sulfonato de dodecilo. Frente a los jabones, estos medios de lavado sintéticos tienen la ventaja de que no forman sales difícilmente solubles con los iones de metales alcalino-térreos presentes en cantidades variables en el agua de utilización, las cuales consumen una parte de las sustancias activas

285723



para el lavado, siendo tambien indeseables desde el punto de vista de la técnica del lavado. Sin embargo, se ha comprobado la desventaja de que una gran parte de los agentes de lavado sintéticos no son degradados biológicamente y, de aquí, que actúen ensucian-do de una manera creciente las aguas.

5                   Se sabe además que los esteres de azúcares de ácidos monocarbóxicos alifáticos, son adecuados como deter-gentes y emulgentes no ionógenos. Estos compuestos son, en efecto, biológicamente degradables, pero no han podido ser introducidos frente a los agentes de lavado sintéticos que se encuentran en el mercado, especialmente a base de benceno-sul-  
10 fonato de dodecilo, porque son inferiores a estos últimos en sus propiedades.

Ahora se ha comprobado sorprendentemente que esto no es cierto para los esteres del ácido ricinoléico de  
15 mono- y disácaridos. De aquí que sea objeto de la invención el empleo de estos esteres como sustancias tensioactivas, es-pecialmente sustancias activas para el lavado. Son especialmen-te adecuadas las sustancias activas para el lavado con un alto contenido en mono-ricinoleato de sacarosa.

20                   El producto de partida para los esteres de acuer-do con la invención es el aceite de ricino. Este consiste pre-dominantemente en una mezcla de los glicéridos del ácido ri-cinoléico, ácido oléico, ácido linoléico y ácido esteárico. De ella puede obtenerse fácilmente por métodos conocidos,  
25 por ejemplo mediante desdoblamiento de la grasa con agua a temperatura elevada, una mezcla de los ácidos libres. Estos ácidos grasos de aceite de ricino consisten en aproximadamente 87 a 88% de ácido ricinoléico. El ácido ricinoléico, denomina-do también ácido ricinolénico, con la fórmula bruta  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$   
30  $\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , representa los componentes ácidos de

285723



los esteres de acuerdo con la invención.

Como componentes alcohólicos o sacáridos de los esteres son adecuados los conocidos mono- y disacáridos naturales o que se puede obtener a partir de polisacáridos mediante hidrólisis, como por ejemplo glucosa, fructosa, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa, sacarosa, lactosa y maltosa. En el sentido de la presente invención son especialmente adecuados los monoesteres del ácido ricinoléico con uno de los mono- o disacáridos mencionados o sus mezclas. Se prefieren los monoesteres de disacáridos, ya que éstos demuestran en la preparación ser en general más estables, especialmente el mono-ricinoleato de sacarosa que es fácilmente accesible técnicamente y a un precio favorable a partir de sacarosa y aceite de ricino.

La preparación de las sustancias activas para el lavado de acuerdo con la invención, tiene lugar de manera semejante a como se describe para los esteres de sacarosa de los ácidos caprílico, láurico, esteárico, palmítico, oléico, linoléico y linolénico, por ejemplo, en las patentes británicas 809.815 y 826.801. Como el ácido ricinoléico representa aproximadamente un 87 a un 88% de los ácidos grasos del aceite de ricino, se puede partir del aceite de ricino o de la mezcla de ácidos grasos obtenible a partir de éste, sin tener en cuenta esencialmente las propiedades de los esteres de los azúcares deseados. La mezcla de glicéridos o los ácidos libres, se transforman convenientemente, en primer lugar, en el éster metílico fácil de purificar por destilación, y se transesterifica éste en un disolvente adecuado, como por ejemplo dimetil formamida o sulfóxido de dimetilo, con el mono- o disacárido, por ejemplo con sacarosa. El monoéster de sacarosa del ácido ricinoléico fácilmente obtenible de esta manera, es una sustancia neutra, incolora y cristalina, de un punto de fusión de

285723



55 a 60°C. Comparado con los esteres de azúcares conocidos, se caracteriza por unas propiedades tensioactivas notables y, frente a los numerosos agentes de lavado sintéticos con propiedades semejantes y en parte superiores, posee la ventaja de ser fácilmente degradable por agentes biológicos. Las sustancias activas para lavado de acuerdo con la invención pueden encontrar utilización sin ninguna clase de aditivos, o pueden ser empleados en las composiciones de agentes de lavado, juntamente con otras sustancias activas para el lavado, con fosfatos polímeros, con sales neutras y con otros aditivos corrientes.

Las soluciones de las sustancias de acuerdo con la invención, dan una reacción prácticamente neutra. Incluso en agua muy dura o al ser añadidas soluciones de cloruros alcalinos o alcalino térreos, no se forman precipitados. En solución al 0,1 % rebajan la tensión superficial del agua hasta 30-35 dinas/cm. Incluso en soluciones acuosas muy diluídas se saponifican sólo muy lentamente. Su mejor actividad lavadora es a unos 40°C, lo que es muy ventajoso para el tratamiento de tejidos sensibles a la temperatura, especialmente de seda o de fibras sintéticas. Gracias a las bajas y óptimas temperaturas de lavado el agua de lavado sólo necesita ser ligeramente calentada, lo que supone un ahorro de energía. Con agua fría se forma una espuma moderada, cuya propiedad hace que las sustancias de acuerdo con la invención sean especialmente adecuadas para el lavado en máquinas lavadoras. Las soluciones al 0,1-2% son, degradadas biológicamente por completo en el espacio de pocas horas, por las bacterias contenidas en las aguas naturales.

285723



Ejemplo.

2 litros de metanol anhidro se hacen reaccionar con 3 g de sodio, y a esta solución de metilato sódico se añaden 1000 g de aceite de ricino. La mezcla de reacción se calienta hasta ebullición mediante condensación a reflujo durante 45 minutos y, seguidamente, se lava hasta neutralizar y se libera de glicerina mediante un lavado doble con 800 ml de agua cada vez. El producto bruto se destila a presión muy reducida, bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtienen 800 g de un líquido débilmente coloreado de amarillo, cuya cantidad principal (720 g) pasa a 0,8-1 Torr de presión a 186-187°C. El índice de refracción en  $n_D^{20} = 1,4629$ .

210 g de esta mezcla de esteres consistente casi completamente en ricinoleato de metilo, se disuelven simultáneamente con 750 g de sacarosa, en 3 l de dimetilformamida (DMF) recientemente destilada y anhidra, y se calienta durante 9 horas a 80-85°C, bajo nitrógeno y a una presión débilmente reducida (80 Torr), añadiendo 15 gramos de carbonato potásico. El metanol que destila (aproximadamente 25 ml) se recoge en un recipiente refrigerado. Después de terminada la reacción se separa por destilación la DMF a 1 Torr y 50°C, y se disuelve el residuo en 2 l de agua a 60°C. Después de añadir 200 g de NaCl, se extrae la solución acuosa con 700 ml de n-butanol y se separa el butanol por destilación a presión reducida (20-1 Torr) y a 50-60°C. El residuo semisólido se calienta lentamente hasta unos 100°C, para expulsar los últimos residuos de butanol. Después de igualada la presión y agitando enérgicamente, se incorpora gota o gota la masa fundida en un recipiente agitador con ciclohexano. Así precipita el éster de sacarosa en forma de cristales casi incoloros y fácilmente

285723



filtrables, que se liberan del ciclohexano adherido y se secan. Se obtiene 350 g (correspondientes a un 84% de la teoría) de cristales incoloros de punto de fusión 55 a 60°C, que en contraposición a otros esteres de azúcares, solamente son muy poco higroscópicos.

En solución al 0,1% rebajan la tensión superficial del agua de 72 dinas/cm. hasta 32 dinas/cm. El índice de saponificación asciende a 117,8, siendo de 90,2 el calculado para el monoricinoleato de sacarina puro. El índice de acidez en metanol asciende a 3,7 y en agua a 6,5. La reducida velocidad de hidrólisis de una solución acuosa al 0,25%, es mostrada por los siguientes valores:

<u>Índice de saponificación al cabo de hora y media:</u>					<u>medido después de ebullición durante 3 días.</u>
40°	60°	80°	100°	100°	
6,4	8,3	12,5	14,3	41,75	

El poder humectante por inmersión y el poder de formación de espuma se comparan en las siguientes tablas con un bencenosulfonato de dodecilo comercial y con un jabón de aceite de semillas

Poder humectante por inmersión según DIN 53901

Temperatura	Bencenosulfonato de dodecilo		Jabón de Marsella		Monoricinoleato de sacarosa	
	1,5 g/l	3 g/l	1,5 g/l	3 g/l	1,5 g/l	3 g/l
25 20°C	97"	78"	>360"	360"	>360"	97"
40°C	68"	62"	>360"	53"	>360"	60"
60°C	48"	55"	>360"	20"	>360"	55"
80°C	33"	43"	>360"	0"	>360"	52"

Como puede verse por la tabla, el mono-ricinoleato

285723



de sacarosa, en el margen corriente y preferido de temperaturas, es equivalente por completo a los agentes de lavado conocidos y es superior en agua fría a los jabones degradables biológicamente.

5

Poder de formación de espuma según DIN 53902

Tiempo de duración	Bencenosulfonato de dodecilo		Jabón de Marsella (3g/l)		Mono-ricinato de sacarosa (3g/l)	
	Cantidad de agua de lavado en Ml.	Espuma en Ml.	Cantidad de agua de lavado en ml.	Espuma en ml.	Cantidad de agua de lavado en ml.	Espuma en ml.
1 min.	150	700	120	850	195	255
5 min.	190	700	180	850	200	230
10 min.	195	660	185	850	200	220
20 min.	195	430	190	810	200	215
30 min.	198	320	195	680	200	205

15

Esta tabla muestra claramente la cantidad de espuma comparativamente pequeña, que hace al mono-ricinato de sacarosa especialmente adecuado como aditivo para las composiciones de agentes de lavado para máquinas lavadoras.

20

En las siguientes tablas se comparan la tensión superficial, el poder de formación de espuma, la estabilidad de la espuma y el poder humectante por inmersión de varios esterres de azúcares y de detergentes activos conocidos.

25

El 9,10 - dihidroxiestearato de sacarosa, el 12 - hidrosiestearato de sacarosa y el 9,10,12 - trihidroxiestearato de sacarosa, son sustancias sólidas, de color blanco y no hidrosópicas, que tienen un intervalo de fusión que empieza a unos 56°C. El 9,10 - dihidroxiestearato de sacarosa y el 9,10,12 - trihidroxiestearato de sacarosa,

30

fué obtenido por hidroxilación de ácido oleico y de ácido

285723



ricinoleico, respectivamente, y por esterificación con un mol de sacarosa, mientras que el 12,- hidroxistearato de sacarosa se obtuvo por hidrogenación suave de ácido ricinoleico y esterificación con un mol de sacarosa. Los ensayos con estas sustancias se efectuaron, a menos que se indique otra cosa, con soluciones de 1,5 gramos de la substancia en 1.000 ml. de agua destilada o de agua de una dureza de 10<sup>o</sup> alemanes (dureza 12,5<sup>o</sup> ingleses).

A. Determinación de la presión superficial.

La tensión superficial se determinó por medio de un estalacómetro del profesor Traube a 20<sup>o</sup>C. La velocidad de salida se ajustó de manera que se contó una gota cada dos a tres segundos. La tensión superficial se calculó a partir del número de gotas mediante la relación de proporcionalidad, sin utilizar fórmulas de corrección.

Tabla I

Tensión superficial de esteres de azúcares y productos comparativos a 20<sup>o</sup> C.

Substancia	Tensión superficial (dinas/cm.)	
	Agua destilada	Agua de dureza 10 grados alemanes
Dihidroxistearato de sacarosa	31,4	31,4
Estearato de sacarosa .....	69,9	70,2
12-hidroxistearato de sacarosa	38,2	39,0
trihidroxistearato de sacarosa	40,5	41,7
Ricinoleato de sacarosa .....	33,9	34,2
Jabón de Marsella .....	29,4	29,6
Benzeno sulfonato de dodecilo .	40,3	40,4

285723 22



B. Determinación del poder de formación de espuma y de la estabilidad de la espuma.

El poder de formación de espuma y la estabilidad de la espuma son determinadas de acuerdo con la norma alemana din-53 902 con la excepción de que se utilizó jabón de Marsella y benzeno sulfonato de dodecilo, en lugar de la solución de control (solución de oleato - sódico) mencionada en este ensayo normalizado. Las medidas se efectuaron a 40°C., con soluciones en agua de dureza 10<sup>a</sup> alemanes.

Tabla 2

Poder de formación de espuma y estabilidad de la espuma de ésteres de azúcares y productos de comparación a 40°C.

Substancia	Poder de formación de espuma	Estabilidad de la espuma después de:		
		1 minuto	5 minutos	10 minutos
Dihidroxiestearato de sacarosa .....	20,3%	100%	36%	14%
20 Estearato de sacarosa .....	3,1%	100%	85%	60%
12-hidroxiestearato de sacarosa .....	10,7%	100%	71%	29%
Trihidroxiestearato de sacarosa .....	15,4%	100%	60%	30%
25 Ricinoleato de sacarosa .....	30,7%	100%	64%	25%
Jabón de Marsella	100,0%	100%	99%	97%
Benzeno sulfonato de dodecilo .....	84,8%	100%	96%	75%

C. Determinación de poder humectante por inmersión.

285723

285723



La determinación del poder humectante por inmersión se efectuó por el método de ensayo de la norma Alemana din 53 901. Solamente se ensayaron a una temperatura de 40°C las soluciones en agua de dureza 10 grados alemanes. Por razones de sencillez y desviándose del procedimiento de ensayo normalizado, el poder humectante por inmersión fué determinado por comparación de los periodos de humectación para una concentración constante de las soluciones.

Tabla 3

Poder humectante por inmersión de esterres de azúcares y de productos de comparación a 40°C.

Substancias	Poder humectante (en segundos)
Dihidroxiestearato de sacarosa ..	38
Estearato de sacarosa .....	78
12-hidroxiestearato de sacarosa ..	70
trihidroxiestearato de sacarosa ..	91
Ricinoleato de sacarosa .....	62
Jabón de Marsella .....	24
Benzeno sulfonato de dodecilo ....	58

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el día 6 de marzo de 1962, bajo el núm. Z 9270 4c/80 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.





285723

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUN. 1963

P. A.  
~~Madrid, 22 JUN. 1963~~  
*[Handwritten signature]*

F.B.